



Kajian Proses Otoksidasi Katalitik Gliserol menjadi Asam Format

Jerry Susanto¹, Tedi Hudaya¹, dan Tatang Hernas Soerawidjaja^{2*}

¹Program Studi Teknik Kimia, FTI, UNPAR, Jalan Ciumbuleuit 94, Bandung

²Program Studi Teknik Kimia, FTI, ITB, Jalan Ganesha No. 10, Bandung

*E-mail : thsoerawidjaja@gmail.com

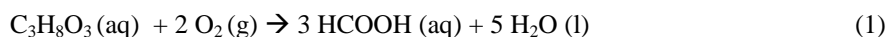
Abstract

Hydrogen is a compound that has an important role in chemical industries. However, the flammable and explosive nature of hydrogen represent a serious risk in the event of gas leak. Formic acid has been reported as potential hydrogen carrier, so that formic acid synthesis method that is economically feasible and environmentally friendly needs to be known. Synthesis of formic acid is done by oxidizing glycerol using air as the oxidator (autoxidation) and Copper Formate as the catalyst. In the preliminary experiment, glycerol is oxidized at various reaction time (1, 2, 3, 4 hours) at 80 °C and 1 %w/w catalyst concentration to get the most favorable reaction time which will be used in the main experiment. In the main experiment, glycerol is oxidized at various temperature (40°C, 60°C, 80°C) and various catalyst concentration (1 and 2 %w/w). The formic acid produced will be analyzed by acid-base titration using sodium hydroxide (NaOH). The residual glycerol will be analyzed by titration using periodic acid. The results show that the increase of reaction time, temperature and catalyst concentration will increase glycerol conversion and formic acid yield. The maximum glycerol conversion is 53,97 % and the maximum formic acid yield (33 %) is obtained in 3 hours at 80°C and 2 %w/w.

Keywords: glycerol, formic acid, autoxidation, temperature, copper formate

Pendahuluan

Hidrogen merupakan senyawa yang berperan penting di industri kimia. Umumnya, hidrogen digunakan sebagai reaktan dalam reaksi hidrogenasi, reaksi pembentukan amonia, dan reaksi hidrocracking. Selain itu, hidrogen juga dapat digunakan sebagai bahan bakar pada *fuel cell* untuk menghasilkan listrik (Ramachandran dan Menon, 1998). Pemanfaatan hidrogen yang luas di berbagai bidang memiliki keterbatasan dalam penyimpanan dan pendistribusiannya. Pada kondisi ruang, hidrogen berwujud gas tidak berwarna, tidak berbau, mudah terbakar dan memiliki densitas yang rendah. Untuk mengatasi permasalahan ini, asam format dipandang sebagai senyawa alternatif penyimpan hidrogen yang potensial. Penggunaan asam format memiliki keunggulan yaitu berwujud cair pada kondisi ruang, dapat mengandung hidrogen sebanyak 4,4% b/b dan mudah mengalami dekomposisi menjadi gas hidrogen dan karbondioksida (Fellay dkk., 2008). Oleh karena itu, metode sintesis asam format dalam jumlah besar, ekonomis dan ramah lingkungan perlu diteliti. Zat yang diminati untuk diubah menjadi asam format adalah gliserol. Produksi biodiesel yang semakin meningkat juga menghasilkan semakin banyak gliserol sebagai produk samping (Quispe dkk. 2013). Melimpahnya jumlah gliserol ini yang menyebabkan diminatinya penggunaan gliserol untuk diubah menjadi senyawa bernilai jual tinggi seperti asam format. Pada penelitian ini, asam format disintesis melalui reaksi oksidasi gliserol menggunakan oksigen dari udara (otoksidasi) dan katalis *copper formate*. Persamaan reaksi oksidasi katalitik gliserol menjadi asam format disajikan pada persamaan reaksi (1) berikut :



Kondisi reaksi otoksidasi katalitik gliserol perlu ditentukan agar metode ini menjadi ekonomis untuk diproduksi dalam skala besar di industri sehingga diperoleh konversi gliserol dan *yield* asam format maksimum. Kondisi reaksi yang akan ditentukan adalah waktu reaksi, temperatur reaksi dan konsentrasi katalis. Penelitian dimulai dengan sintesis katalis *copper formate* yang akan digunakan pada percobaan pendahuluan dan percobaan utama. Pada percobaan pendahuluan, otoksidasi gliserol dilakukan pada berbagai waktu reaksi pada temperatur dan konsentrasi katalis tetap. Tujuan dari percobaan pendahuluan adalah untuk mengetahui waktu reaksi optimum yang kemudian akan digunakan selama percobaan utama. Pada percobaan utama, otoksidasi gliserol dilakukan pada berbagai variasi temperatur dan konsentrasi katalis dengan menggunakan waktu reaksi optimum yang telah ditentukan. Asam format yang terbentuk akan dianalisis menggunakan metode titrasi asam-basa dengan natrium hidroksida (NaOH). Gliserol yang tersisa akan dianalisis dengan titrasi menggunakan asam periodat.



Metode Penelitian

Sintesis Katalis Copper Formate. Katalis disintesis dengan mereaksikan *copper carbonate* (CuCO_3) dan asam format (HCOOH). Sebelum melangsungkan reaksi tersebut, zat CuCO_3 yang digunakan disintesis mengikuti paten yang diciptakan oleh Kawami dkk. (1992). Zat CuCO_3 disintesis dengan mereaksikan 28 gram *copper formate pentahidrat* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dalam 80 ml akuades dengan 18 gram natrium karbonat (Na_2CO_3) dalam 50 ml akuades. Campuran keruh yang terbentuk kemudian diaduk dan difiltrasi sehingga diperoleh padatan CuCO_3 yang tidak larut dalam air. Padatan tersebut dibilas dengan akuades dan dikeringkan di oven pada temperatur 80°C . Katalis disintesis dengan mereaksikan 13,6 gram *copper carbonate* (CuCO_3) dalam 25 mL akuades dengan 20 mL asam format (HCOOH) pada temperatur 80°C selama 30 menit (kondenser reflux). Pemanasan dilakukan dengan *hotplate* dan pengadukan dengan *magnetic stirrer*. Air pada larutan yang terbentuk dapat dievaporasi pada temperatur 80°C , kemudian larutan pekat didinginkan hingga temperatur ruang sehingga diperoleh kristal biru *copper formate tetrahydrate* atau $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Kristal yang terbentuk difiltrasi, dibilas etanol 95% dan dikeringkan di oven pada temperatur 50°C (Kawami dkk., 1992).

Sintesis Kalium Formate. Kalium format (HCOOK) 4,7 M disintesis dengan mereaksikan 25 gram kalium hidroksida (KOH) dalam 50 mL akuades dengan 12,7 mL asam format (HCOOH). Campuran diaduk dengan batang pengaduk dan diperoleh larutan garam HCOOK .

Proses Otoksidasi Gliserol. Umpan reaksi yaitu 8 mL gliserol, 62 mL larutan HCOOK 4,7 M dan katalis *copper formate* (konsentrasi sesuai variasi percobaan) diaduk hingga homogen dan dimasukkan ke labu leher tiga yang berisi *magnetic stirrer*. Pemanasan labu leher tiga dilakukan menggunakan *hotplate* dengan media pemanas berupa *oil bath*. Bagian kiri labu leher tiga dihubungkan dengan termokopel untuk menjaga temperatur reaksi sesuai variasi percobaan. Bagian tengah labu leher tiga dihubungkan dengan kondenser lurus dan keluaran kondenser dihubungkan dengan gelas kimia sebagai wadah distilat. Bagian kanan labu leher tiga dihubungkan dengan aliran udara dari kompresor (1 L/menit) melalui *gas diffuser*. Setelah reaksi berlangsung, aliran udara dihentikan dan temperatur campuran dinaikkan menjadi 120°C untuk melangsungkan distilasi campuran sehingga diperoleh asam format pada distilat dan sisa gliserol pada labu leher tiga.

Variasi Percobaan. Pada percobaan pendahuluan, kondisi reaksi divariasikan adalah waktu reaksi (1, 2, 3 dan 4 jam) dengan temperatur tetap (80°C) dan konsentrasi katalis tetap (1% b/b). Pada percobaan utama, kondisi reaksi yang divariasikan adalah temperatur reaksi (40°C , 60°C dan 80°C) dan konsentrasi katalis (1% b/b dan 2% b/b) dengan waktu reaksi yang telah ditetapkan dari percobaan pendahuluan.

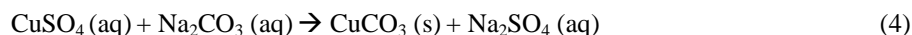
Analisis. Jumlah asam format yang terbentuk dianalisis dengan titrasi asam – basa menggunakan NaOH dan indikator phenolphthalein. Jumlah gliserol umpan ditentukan dengan penimbangan sedangkan jumlah sisa gliserol dianalisis dengan titrasi menggunakan asam periodat dengan indikator metil merah (Bradford dkk., 1924). Konversi gliserol dihitung dengan persamaan (2) dan *yield* asam format dihitung dengan persamaan (3) berikut :

$$\text{Konversi} = \frac{\text{mol gliserol umpan} - \text{mol sisa gliserol}}{\text{mol gliserol umpan}} \times 100\% \quad (2)$$

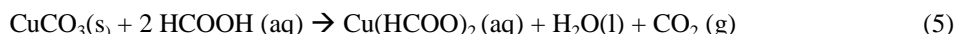
$$\text{Yield} = \frac{\text{mol asam format}}{\text{mol gliserol umpan}} \times 100\% \quad (3)$$

Hasil dan Pembahasan

Sintesis Katalis Copper Formate. Zat CuCO_3 disintesis dengan mereaksikan *copper sulfate* (CuSO_4) dengan natrium karbonat (Na_2CO_3) sesuai persamaan reaksi (4) berikut :

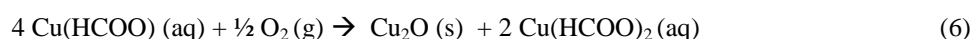


Pembuatan CuCO_3 diawali dengan pembuatan larutan CuSO_4 (berwarna biru) dan larutan Na_2CO_3 (bening). Ketika kedua larutan tersebut dicampurkan dan diaduk pada gelas kimia, terbentuk larutan hijau keruh, dimana kekeruhan terjadi karena terbentuk CuCO_3 yang tidak larut dalam air (Kawami, 1992). Padatan yang terbentuk difiltrasi dan dibilas dengan air untuk melarutkan Na_2SO_4 yang terbentuk. Padatan CuCO_3 yang terbentuk dikeringkan dalam oven hingga diperoleh CuCO_3 yang berwarna hijau dan berbentuk pasta. Dalam bentuk padatnya, CuCO_3 memiliki rumus molekul $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ atau disebut sebagai Basic Copper Carbonate. Zat CuCO_3 terbentuk sebanyak 23,92 gram, lebih sedikit dari jumlah teoritis yang seharusnya sebanyak 26,95 gram. Hal ini disebabkan oleh adanya pemisahan yang kurang sempurna, yaitu adanya CuCO_3 yang masih lolos pada proses penyaringan dan tidak tertahan pada kertas saring. Katalis *copper formate* disintesis dengan mereaksikan *copper carbonate* (CuCO_3) dengan asam format (HCOOH) sesuai persamaan reaksi (5) berikut :



Zat CuCO_3 direaksikan dengan asam format menggunakan kondenser reflux dengan tujuan untuk mencegah pengurangan jumlah asam format dalam reaksi akibat penguapan. Ketika direaksikan, terbentuk larutan berwarna biru dan gelembung – gelembung CO_2 . Larutan tersebut dipekatkan dengan menguapkan air, kemudian kristal biru $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ akan terbentuk ketika larutan pekat didinginkan pada temperatur ruang (Kawami dkk., 1992). Kristal $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ terbentuk sebanyak 8,97 gram, lebih sedikit dari jumlah teoritisnya yaitu 12,78 gram. Hal ini disebabkan karena adanya sedikit kristal yang terlarut oleh etanol ketika dilakukan pembilasan kristal. Selain itu, hal ini juga disebabkan oleh sisa larutan pekat yang sudah sangat sedikit dan tidak dapat dikristalkan lagi.

Proses Otoksidasi Gliserol. Oksidasi gliserol oleh oksigen dari udara (otoksidasi) menjadi asam format dilakukan secara katalitik menggunakan katalis *copper formate*. Penambahan garam HCOOK pada umpan reaksi bertujuan untuk memberikan kondisi basa pada campuran dan mencegah pembentukan endapan merah bata Cu_2O . Apabila tidak ditambahkan HCOOK pada umpan reaksi (pemberi suasana basa), penurunan pH menyebabkan terbentuknya endapan merah bata Cu_2O . Hal ini menandakan bahwa ketika terjadi otoksidasi gliserol menjadi asam format, ion Cu^{2+} tereduksi menjadi ion Cu^+ , namun ion Cu^+ tersebut tidak teroksidasi lagi menjadi ion Cu^{2+} ketika ada aliran oksigen dari udara. Berdasarkan Cano dkk. (2011), pada kondisi asam, Cu^+ teroksidasi menjadi Cu^{2+} , namun disertai pembentukan Cu_2O sesuai persamaan reaksi (6) berikut :



Hal ini juga sesuai dengan hasil yang diperoleh oleh Evans (1929) bahwa oksidasi glukosa oleh Copper Acetate pada kondisi asam, menyebabkan konsentrasi ion H^+ dalam larutan semakin tinggi dan lama – kelamaan dapat menghambat proses oksidasi. Kondisi reaksi seperti ini merupakan kondisi yang tidak diinginkan dalam reaksi, karena lama – kelamaan, katalis Copper Formate dalam sistem akan berkurang karena menjadi endapan Cu_2O . Hal ini juga menyebabkan suatu saat proses otoksidasi gliserol akan terhenti karena semua ion Cu^{2+} telah terendapkan menjadi Cu_2O . Kondisi reaksi otoksidasi gliserol yang diinginkan adalah terjadinya siklus katalitik oleh ion Cu^{2+} menjadi ion Cu^+ dan sebaliknya sehingga katalis dapat selalu mengoksidasi gliserol. Oleh karena itu, dilakukan penambahan garam HCOOK pada campuran umpan reaksi.

Udara dipilih sebagai oksidator karena mengandung oksigen sebanyak 21%v/v (Stoker dan Seager, 1972) dan tersedia dalam jumlah banyak di lingkungan sehingga proses otoksidasi dapat berlangsung secara ekonomis. Udara dialirkan melalui *gas diffuser* sehingga udara terdistribusi dalam bentuk gelembung – gelembung kecil. Ukuran gelembung yang kecil menyebabkan luas permukaan kontak udara dengan cairan semakin besar sehingga kontak oksigen dengan campuran umpan semakin baik. Semakin banyak molekul oksigen yang kontak dengan molekul cairan, maka perpindahan oksigen ke cairan semakin baik (Haryanto dkk., 2005). Pengadukan oleh *magnetic stirrer* juga menyebabkan oksigen terdistribusi secara merata ke seluruh bagian cairan. Distilasi pada temperatur 120°C merupakan metode pemisahan asam format-gliserol yang dapat dilakukan karena terdapat perbedaan titik didih yang besar. Asam format yang memiliki titik didih lebih rendah (101°C) akan menguap menjadi distilat sedangkan gliserol tetap berada di labu distilasi karena titik didihnya lebih tinggi, yaitu 290°C . Distilat terdiri dari asam format dan air karena air-asam format merupakan campuran azeotrop yang akan menguap pada temperatur $107,6^\circ\text{C}$ pada 1 atm (Hietala dkk., 2016). Residu pada labu leher tiga terdiri dari sisa gliserol, katalis, sedikit asam format dan air. Otoksidasi gliserol terbagi menjadi dua bagian, yaitu percobaan pendahuluan dan percobaan utama.

Percobaan Pendahuluan. Pada percobaan pendahuluan, otoksidasi gliserol dilakukan pada berbagai waktu reaksi (1, 2, 3 dan 4 jam) dengan temperatur tetap (80°C) dan konsentrasi katalis tetap (1% b/b). Nilai konversi gliserol dan *yield* asam format diamati seiring dengan penambahan waktu reaksi. Percobaan pendahuluan bertujuan untuk menentukan waktu reaksi optimum yang kemudian akan digunakan selama percobaan utama. Waktu reaksi yang dipilih adalah waktu reaksi yang menghasilkan konversi gliserol dan *yield* asam format maksimum. Hasil yang diperoleh dari percobaan pendahuluan disajikan pada tabel 1 berikut :

Tabel 1. Hasil Percobaan Pendahuluan

Run	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Konsentrasi Katalis (%b/b)	Waktu Reaksi (jam)	Konversi Gliserol (% mol)	Yield Asam Format (% mol)
1	80	1	1	14,22	5,1
2	80	1	2	35,62	11,86
3	80	1	3	42,97	22,05
4	80	1	4	46,91	24,25

Berdasarkan hasil yang disajikan pada Tabel 1, dapat dipahami bahwa konversi gliserol dan *yield* asam format mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Semakin besar waktu reaksi akan menyebabkan semakin banyak gliserol yang terus mengalami reaksi otoksidasi dan terkonversi. Dengan demikian, peningkatan waktu reaksi menyebabkan peningkatan konversi gliserol. Kecenderungan yang sama juga terjadi pada *yield* asam format. Semakin besar waktu reaksi, menyebabkan semakin banyak gliserol yang terkonversi menjadi produk asam

format. Dengan demikian, *yield* asam format mengalami peningkatan ketika waktu reaksi meningkat. Peningkatan konversi dan *yield* terlihat jelas dari waktu reaksi 1 hingga 3 jam, namun pada waktu reaksi 3 jam hingga 4 jam, hanya terjadi sedikit peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format. Pada waktu reaksi 3 jam, diperoleh konversi 42,97% dan *yield* 22,05% sedangkan pada waktu reaksi 4 jam, diperoleh konversi 46,91 % dan *yield* 24,25%. Hal ini menunjukkan, apabila dilakukan reaksi lebih lama dari 3 jam, hasil konversi dan *yield* yang diperoleh telah cenderung konstan. Penyebab hal ini diduga karena terjadinya penurunan pH pada campuran reaksi seiring bertambahnya waktu reaksi akibat peningkatan jumlah asam format yang terbentuk. Pada pH yang semakin rendah (kondisi asam), laju reaksi otoksidasi gliserol menurun akibat berkurangnya jumlah katalis Copper Formate karena terjadi pengendapan sebagian ion Cu^{2+} menjadi endapan merah bata Cu_2O . Meskipun telah ditambahkan HCOOK sebagai pemberi suasana basa, masih terbentuk Cu_2O dalam jumlah yang jauh lebih sedikit daripada ketika melangsungkan reaksi pada kondisi netral (tanpa HCOOK). Hal ini diduga dapat menyebabkan terhentinya reaksi otoksidasi apabila dilakukan peningkatan waktu reaksi sehingga diperoleh konversi gliserol dan *yield* asam format yang cenderung konstan. Oleh karena itu, waktu reaksi 3 jam dipilih, dimana konversi gliserol dan *yield* asam format telah cukup tinggi. Waktu reaksi ini akan digunakan pada percobaan utama, dimana semua reaksi otoksidasi akan dilakukan selama 3 jam.

Percobaan Utama. Pada percobaan utama, otoksidasi gliserol dilakukan pada berbagai variasi temperatur (40°C , 60°C dan 80°C) dan konsentrasi katalis (1% b/b dan 2% b/b) dengan waktu reaksi yang telah ditetapkan dari percobaan pendahuluan, yaitu 3 jam. Pengaruh temperatur dan konsentrasi terhadap nilai konversi gliserol dan *yield* asam format. Temperatur reaksi dan konsentrasi katalis yang menghasilkan konversi gliserol dan *yield* asam format maksimum akan ditentukan. Hasil yang diperoleh dari percobaan utama disajikan pada tabel 2 berikut :

Tabel 2. Hasil Percobaan Utama

Run	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Konsentrasi Katalis (%b/b)	Waktu Reaksi (jam)	Konversi Gliserol (% mol)	Yield Asam Format (% mol)
5	40	1	3	20,69	6,39
6	40	2	3	33,33	12,06
7	60	1	3	26,28	11,43
8	60	2	3	46,20	20,18
9	80	1	3	42,97	22,05
10	80	2	3	53,97	33,00

Berdasarkan hasil yang disajikan pada tabel 2, terlihat bahwa konversi gliserol dan *yield* asam format mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan temperatur reaksi. Hal ini terjadi pada saat digunakan katalis *copper formate* dengan konsentrasi 1 %b/b maupun 2 %b/b. Hasil yang diperoleh sesuai dengan hasil yang diperoleh Xu dkk. (2014) bahwa peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format.

Peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan energi kinetik dari molekul – molekul gliserol dan oksigen. Untuk energi aktivasi suatu reaksi yang sama, energi kinetik yang semakin besar menyebabkan molekul reaktan melebihi energi aktivasi reaksi sehingga semakin banyak terjadinya reaksi ketika molekul reaktan bertumbukkan. Semakin banyak terjadinya tumbukkan antarmolekul reaktan yang menghasilkan reaksi menyebabkan reaksi dapat berlangsung semakin cepat (Atkins dan Paula, 2010). Dengan demikian, peningkatan temperatur reaksi menyebabkan peningkatan laju reaksi otoksidasi gliserol sehingga terjadi peningkatan konversi. Peningkatan temperatur juga menyebabkan peningkatan *yield* asam format. Hal ini juga terjadi pada konsentrasi katalis Copper Formate 1 %b/b maupun 2% b/b. Peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan laju reaksi otoksidasi gliserol sehingga asam format yang diperoleh semakin banyak. Dengan demikian, peningkatan temperatur reaksi menyebabkan peningkatan *yield* asam format. Hubungan antara laju reaksi dengan temperatur dapat dipahami melalui persamaan Arrhenius (persamaan 7) berikut (Atkins dan Paula, 2010) :

$$k = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

Berdasarkan persamaan 7, seharusnya peningkatan temperatur berbanding secara eksponensial terhadap laju reaksi. Namun, pada penelitian ini, diperoleh hasil bahwa peningkatan temperatur berbanding secara linier terhadap laju reaksi. Hal ini dapat disebabkan oleh reaksi otoksidasi gliserol yang merupakan reaksi berfasa heterogen (gas-cair), sedangkan persamaan Arrhenius berlaku pada reaksi homogen. Oleh karena itu, selain peningkatan temperatur, pada penelitian ini, laju reaksi juga ditentukan oleh perpindahan massa antara fasa gas dan cair. Dengan demikian, peningkatan temperatur yang diperoleh berbanding secara linear terhadap konversi gliserol dan *yield* asam format.

Pengaruh konsentrasi katalis *copper formate* terhadap reaksi otoksidasi juga dapat dipahami dari hasil percobaan utama. Konversi gliserol dan *yield* asam format mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya konsentrasi katalis. Hal ini terjadi pada setiap temperatur reaksi yaitu 40 °C, 60 °C dan 80 °C. Hasil yang diperoleh sesuai dengan hasil yang diperoleh Li dkk. (2012) yaitu bahwa peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan peningkatan konversi dan *yield* asam format. Hal ini disebabkan oleh semakin banyaknya jumlah katalis yang menyebabkan terjadinya penurunan energi aktivasi. Ketika terjadi tumbukkan antarmolekul reaktan, semakin banyak molekul – molekul reaktan yang telah memiliki energi yang cukup untuk melaksanakan reaksi sehingga laju reaksi meningkat (Missen dkk., 1999). Dengan demikian, peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan peningkatan konversi gliserol. Semakin banyak reaksi yang terjadi antarmolekul reaktan ini menyebabkan reaksi dapat berlangsung semakin cepat, sehingga produk juga dapat diperoleh dalam waktu yang lebih singkat. Dengan demikian, peningkatan konsentrasi katalis juga menyebabkan peningkatan *yield* asam format. Pada temperatur 80 °C, otoksidasi gliserol dengan katalis *copper formate* sebanyak 1 %b/b menghasilkan konversi gliserol sebesar 42,97 % dan *yield* asam format 22,05 %. Ketika dilakukan penambahan katalis menjadi 2 %b/b, diperoleh konversi gliserol sebesar 53,97 % dan *yield* asam format 33,00 %. Hal ini menunjukkan bahwa pada temperatur yang sama, penambahan jumlah katalis dapat meningkatkan laju reaksi sehingga diperoleh peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format. Pada penelitian, diperoleh konversi gliserol tertinggi yaitu 53,97 % dengan *yield* asam format tertinggi sebesar 33,00 %. Hasil tersebut diperoleh dengan melaksanakan reaksi otoksidasi gliserol selama 3 jam pada temperatur 80 °C dengan konsentrasi katalis Copper Formate 2 %b/b.

Kesimpulan dan Saran

Berdasarkan hasil penelitian, kesimpulan yang diperoleh adalah sebagai berikut :

1. Peningkatan waktu reaksi dari 1 jam hingga 3 jam menyebabkan peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format.
2. Konversi gliserol dan *yield* asam format cenderung konstan ketika dilakukan peningkatan waktu reaksi dari 3 jam hingga 4 jam, karena sebuah dugaan yaitu menurunnya laju reaksi akibat pengendapan sebagian katalis *copper formate* pada pH yang semakin rendah.
3. Konversi gliserol dan *yield* asam format mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan temperatur reaksi dari 40 °C , 60 °C, 80 °C.
4. Penambahan konsentrasi katalis Copper Formate dari 1 %b/b menjadi 2 %b/b menyebabkan peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format.
5. Konversi gliserol maksimum adalah 53,97 % dan *yield* asam format maksimum adalah 33,00 %, dimana hasil tersebut diperoleh melalui reaksi otoksidasi gliserol selama 3 jam pada temperatur 80 °C dengan konsentrasi katalis *copper formate* 2 %b/b.

Setelah melaksanakan penelitian, saran yang dapat diberikan kepada peneliti selanjutnya adalah melakukan peningkatan konsentrasi katalis *copper formate* dan waktu reaksi otoksidasi gliserol. Dengan peningkatan - peningkatan tersebut, diduga dapat terjadi peningkatan konversi gliserol dan *yield* asam format.

Daftar Notasi

k = konstanta laju reaksi
A = faktor frekuensi
Ea = energi aktivasi
R = konstanta gas ideal (8,314 J/mol.K)
T = temperatur absolut (Kelvin)

Daftar Pustaka

- Atkins P, Paula JD. Physical chemistry 9th Edition. New York: W.H. Freeman and Company. 2010: 799 – 801.
- Bradford P, Pohle WD, Gunther JK, Mehlenbacher VC. Determination of glycerol by oxidation with periodic acid. Journal of the American Oil Chemists' Society 1942; 19 (11) : 189-193.
- Cano E., Torres CL, Bastidas JM. An XPS Study of copper corrosion originated by formic acid vapour at 40% and 80% relative humidity. Materials and Corrosion 2001; 52 : 675.
- Evans WL. The mechanism of carbohydrate oxidation. Chemical Reviews 1929; 6 : 314.
- Fellay C, Dyson PJ, Laurency G. A viable hydrogen-storage system based on selective formic acid decomposition with a ruthenium catalyst. Angew. Chem. Int. Ed. 2008; 47: 3966 – 3968.
- Haryanto E, Arum I, Susetyaningsih R. Pengaruh bentuk difuser terhadap transfer oksigen. Jurnal Rekayasa Perencanaan 2005; 2: 11.



- Hietala J, Vuori A, Johnsson P, Pollari I, Reutemann W, Kieczka H. Formic Acid, Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2016.
- Kawami T, Makinose S, Ando K, Nakano R. 1992. Process for producing copper fine powder. US Patent No.5, 094,686.
- Li J, Ding D, Deng L, Guo Q, Fu Y. Catalytic air oxidation of biomass-derived carbohydrates to formic acid. *ChemSusChem* 2012; 5: 1313 – 1318
- Missen RW, Mims CA, Saville BA. Introduction to chemical reaction engineering and kinetics. New York : John Wiley and Sons. 1999 : 176-179.
- Quispe, CAG, Coronado, CJR, Carvalho JA. Glycerol : Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2013; 24: 475 – 493.
- Ramachandran R, Menon RG. An overview of industrial uses of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 1998; 23 (7): 593 – 598.
- Stoker HS dan Seager SL. *Environmental Chemistry : Air and water pollution*. Michigan : Scott Foresman. 1975: 157.
- Xu J, Zhao Y, Xu H, Zhang H, Yu B, Hao, L, Liu, Z. Selective oxidation of glycerol to formic acid catalyzed by Ru(OH)₄/r-GO in the presence of FeCl₃. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014; 154 : 267 - 273



Lembar Tanya Jawab

Moderator : Firman Kurniawansyah (Institut Teknologi Sepuluh November)
Notulen : Alit Istiani (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Firman Kurniawansyah (Institut Teknologi Sepuluh November)
- Pertanyaan : Bagaimanakah fase awal dari reaksi otoksidasi yang terjadi?
Bagaimana menjelaskan bahwa produk format yang dihasilkan adalah merupakan hasil reaksi dan bukan berasal dari katalis (mengingat bahwa katalis yang digunakan adalah *copper format*)?
Apakah oksigen yang digunakan dalam proses otoksidasi adalah oksigen murni?
Apakah gliserol yang digunakan dalam penelitian ini adalah hasil samping dari pembuatan biodiesel?
- Jawaban : Saat awal reaksi reaksi terjadi, fase dari reaksi adalah homogen (semua dalam fase cair), namun semakin lama reaksi berlangsung akan menyebabkan penurunan pH. Pada pH yang semakin rendah (kondisi asam), laju reaksi otoksidasi gliserol akan menurun akibat berkurangnya jumlah katalis *copper formate* yang disebabkan oleh pengendapan sebagian ion Cu^{2+} menjadi endapan merah bata Cu_2O . Dengan demikian, semakin lama reaksi terjadi, fasenya akan menjadi heterogen karena timbulnya endapan merah bata tersebut.
- Katalis *copper formate* yang digunakan dalam proses reaksi jumlahnya hanya sedikit yaitu 1% b/b dan 2%b/b. Oleh karena jumlahnya yang sedikit tersebut maka jumlah format dari katalis ini dapat diabaikan dan diasumsi bahwa asam format yang terukur merupakan hasil produk dari reaksi yang dilakukan.
- Agar proses yang dilakukan tetap ekonomis maka oksigen yang digunakan bukanlah oksigen murni. Oksigen yang digunakan diperoleh dari udara. Udara dialirkan ke dalam proses reaksi melalui gas *difusser* dengan tujuan untuk memperluas bidang kontak antara udara dengan larutan reaktan.
- Pada penelitian ini masih menggunakan gliserol teknis. Namun, harapan kedepannya adalah proses ini dapat menggunakan gliserol yang merupakan hasil samping dari proses biodiesel.